

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000803

International filing date: 17 January 2005 (17.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-016679
Filing date: 26 January 2004 (26.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 6 日
Date of Application:

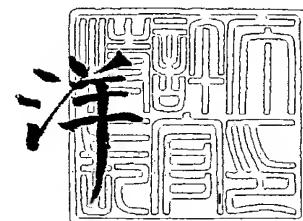
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 6 6 7 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 6 6 7 9]

出 願 人 株 式 会 社 カ ネ カ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 B030544
【提出日】 平成16年 1月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 33/08
C08L 33/10
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市伊保 2 - 5 - 1 8 - 4 0 5
 【氏名】 玉井 仁
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県加古川市加古川町篠原町 5 - 3 0 4
 【氏名】 矢野 理子
【特許出願人】
 【識別番号】 0000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

以下の二成分：架橋性シリル基を少なくとも 1 個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）、及び、酸素硬化性化合物（II）を含有する硬化性組成物

【請求項 2】

酸素硬化性化合物（II）が桐油、液状ジエン系重合体であることを特徴とする請求項 1 基材の硬化性組成物。

【請求項 3】

さらに、可塑剤成分（III）を含有することを特徴とする請求項 1～2 記載の硬化性組成物

【請求項 4】

可塑剤成分（III）が、フタル酸系エステルであることを特徴とする請求項 3 記載の硬化性組成物

【請求項 5】

可塑剤成分（III）が、ポリオキシアルキレン系重合体であることを特徴する請求項 4 記載の硬化性組成物

【請求項 6】

分子量分布が 1.8 未満であるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項 1～5 記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

主鎖が、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項 1～6 記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

主鎖が、（メタ）アクリル系重合体であるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項 1～7 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

主鎖が、アクリル系重合体であるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項 1～5 に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

主鎖が、アクリル酸エステル系重合体であるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項 9 に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

ビニル系重合体（I）の主鎖の製造法であるリビングラジカル重合法が、原子移動ラジカル重合法であることを特徴とする請求項 1～10 のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

原子移動ラジカル重合法が、周期律表第 7 族、8 族、9 族、10 族、または 11 族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることを特徴とする請求項 11 に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体であることを特徴とする請求項 12 に記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項 13 に記載の硬化性組成物。

【請求項 15】

ビニル系重合体（I）の架橋性シリル基が一般式（1）で表されることを特徴とする請求

項 1～14 のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

—SiY_aR_{3-a}・・・(1)

(ただし、式中Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または(R')₃SiO—(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、Rが2個以上存在するとき、それらは同一であってよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってよく、異なってもよい。aは1, 2, または3を示す。)

【請求項16】

ビニル系重合体(I)の架橋性シリル基が、主鎖末端にあることを特徴とする請求項1～15のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項17】

架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレン重合体(IV)を、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0～1000重量部を更に含有する、請求項1～16のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項18】

架橋性シリル基を有し、リビングラジカル重合以外のラジカル重合法により得られた重合体(V)を、ビニル系重合体(I)100重量部に対して3～300重量部を含有する、請求項1～17のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項19】

錫系硬化触媒(V)を0.1～20重量部使用することを特徴とする、請求項1～18のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項20】

請求項1～19のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた接着剤。

【請求項21】

請求項1～20のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物を用いたシーリング材。

【請求項22】

請求項1～19のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物を用いた液状ガスケット。

【請求項23】

使用される基材が、ガラスであることを特徴とする請求項21のシーリング材

【請求項24】

使用される基材が、光触媒をコートしたガラスであることを特徴とする請求項23のシーリング材

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）、及び、桐油、液状ジエン系重合体（II）を含有する硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

架橋性シリル基を有する硬化性組成物は、建築物の内外装の部材間やジョイント部の目に充填し、風雨の侵入を防止する建築用シーリング材や、各種基材を接着させる接着剤として使用されている。主鎖構造がポリオキシアルキレン重合体で架橋性シリル基を有する、いわゆる変成シリコン系シーリング材が、作業性、広温度領域での柔軟性が良いことから広く使用されているが、近年の建築物におけるグレージング用途を中心に長期耐用のニーズに応えるには耐候性が不十分な場合があった。

【0003】

建築用シーリング材の場合、環境問題の点でフタル酸エステル系可塑剤が敬遠される傾向があり、アクリル系可塑剤あるいはポリオキシアルキレン系可塑剤の様な高分子可塑剤使用されるようになって来ている。これまでも変成シリコン系シーリング材にこの様な高分子系可塑剤を配合することで、可塑剤のブリード等硬化物の表面性、耐薬品性、耐候性が改善されることが提案されている（特許文献1、2）。その中でも、コスト、性能の面から、ポリオキシアルキレン系可塑剤の使用頻度が高くなってきている。変成シリコン系シーリング材に関しては、可塑剤としてポリオキシアルキレン系可塑剤を配合することで耐候性が向上することが提案されている（特許文献3）が、耐水試験後の接着性に関しては不十分な場合があった。以前、変成シリコン系シーリング材については、接着性向上のためにシランカップリング剤の種類、組み合わせを変える方法が提案されているが（特許文献4）、これを本架橋性シリル基含有ビニル系共重合体硬化性組成物に適用しても不十分であった。

【0004】

また、現在メンテナンスフリーの点で光触媒活性（酸化チタン）を有する組成物をコートした光触媒コート透明基材が屋外用に使用される用になっている。本用途に対しては、架橋性シリル基含有ビニル系共重合体硬化性組成物を用いた表面耐候性、耐候性接着性に優れたシーリング材が提案せられている（特許文献5）。しかし、光触媒コート透明材料では表面にコートする光触媒の量により活性が異なり、活性の高い光触媒コート透明材料に架橋性シリル基含有ビニル系共重合体硬化性組成物からなるシーリング材を適用した場合にも、耐候接着性が不十分な場合があることが分かってきた。

【特許文献1】特開2002-120961号公報

【特許文献2】特開2002-207621号公報

【特許文献3】特開2000-217337号公報

【特許文献4】特開昭57-182350号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、高耐候性を有するシーリング材、接着剤における基材接着性および光触媒コート透明基材上の耐候接着性を改善し、低モジュラスで高伸びを有するゴム状硬化物であり、屋外で長期使用下においても表面にクラックや変色が生じない高耐候性の硬化性組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上述の現状に鑑み、鋭意検討した結果、以下の二成分；架橋性シリル基を少

なくとも1個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）100重量部、及び、酸素硬化性化合物（II）を含有する硬化性組成物を用いることにより上記課題を改善できることを見出し、本発明に到達した。

【発明の効果】

【0007】

硬化物が優れた汎用基材への接着性を有し、光触媒コート基材に対する優れた耐候接着性を有し、また長期にわたって表面の汚れが少なく、表面にクラックや変色が生じない高耐候性の硬化性組成物の提供。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、以下の二成分：架橋性シリル基を少なくとも1個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）、酸素硬化性化合物（II）を含有する硬化性組成物に関するものである。なお、本発明における架橋性シリル基とは、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基のことを言う。

【0009】

以下に、本発明の硬化性組成物について詳述する。

<<主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）について>>
<主鎖>

本発明のビニル系重合体（I）の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-t-ブチル、（メタ）アクリル酸-n-ペンチル、（メタ）アクリル酸-n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-n-ヘプチル、（メタ）アクリル酸-n-オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香族ビニル系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等の

アミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。

【0010】

ビニル系重合体（I）の主鎖が、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体（I）を構成するモノマー単位のうち50モル%以上、好ましくは70モル%以上が、上記モノマーであることを意味する。

【0011】

なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40重量%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

【0012】

なお、限定はされないが、ゴム弾性を要求する用途には本ビニル系重合体（I）のガラス転移温度が室温ないしは使用温度よりも低いことが好ましい。

【0013】

本発明のビニル系重合体（I）の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0014】

本発明におけるビニル系重合体（I）の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500～1,000,000の範囲が好ましく、5,000～50,000がさらに好ましい。

<主鎖の合成法>

本発明における、ビニル系重合体（I）の合成法は、制御ラジカル重合の中でもリビングラジカル重合に限定されるが、原子移動ラジカル重合が好ましい。以下にこれらについて説明する。

制御ラジカル重合

ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法（フリーラジカル重合法）」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0015】

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0016】

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0017】

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0018】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0019】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0020】

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0021】

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0022】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいは Sawamoto ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

【0023】

本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合が好ましい。

【0024】

以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、後に説明するビニル系重合体の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0025】

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0026】

以下に、リビングラジカル重合について説明する。

【0027】

そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（ $=N-O\cdot$ ）をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピペリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0028】

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1～10モルが適当である。

【0029】

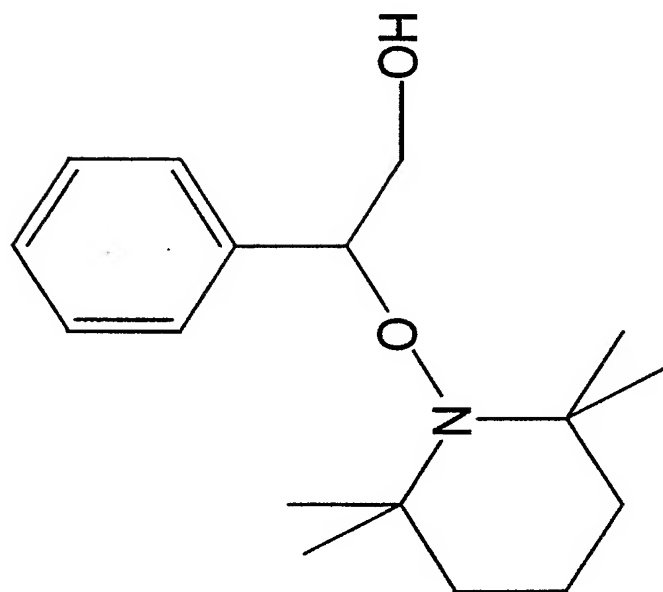
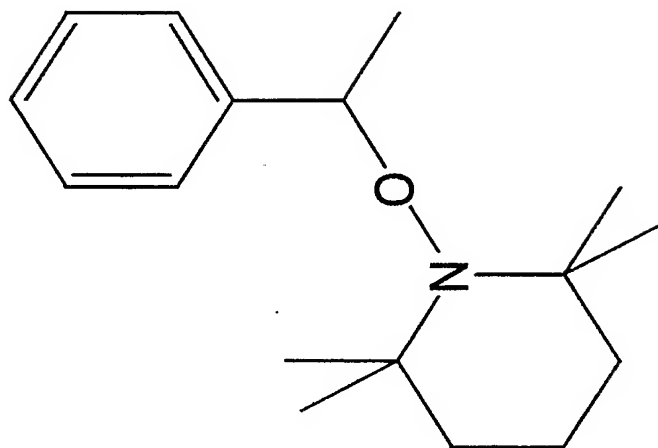
ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0030】

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0031】

【化1】



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体を得られる。

【0032】

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、

出証特 2005-3011516

溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

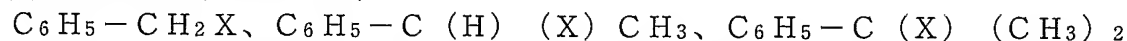
原子移動ラジカル重合

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

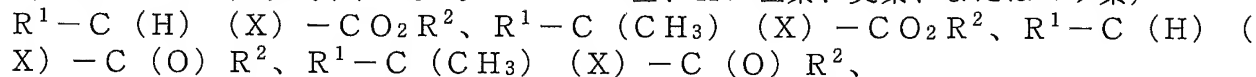
【0033】

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

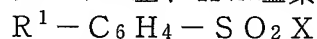
具体的に例示するならば、



（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素）



（式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素）



（上記の各式において、 R^1 は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素）

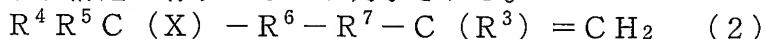
等が挙げられる。

【0034】

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0035】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式 (2) に示す構造を有するものが例示される。



（式中、 R^3 は水素、またはメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、または、炭素数 1～20 の 1 価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^6 は、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ （エステル基）、 $-\text{C}(\text{O})-$ （ケト基）、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基、 R^7 は直接結合、または炭素数 1～20 の 2 価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいても良い、X は塩素、臭素、またはヨウ素）

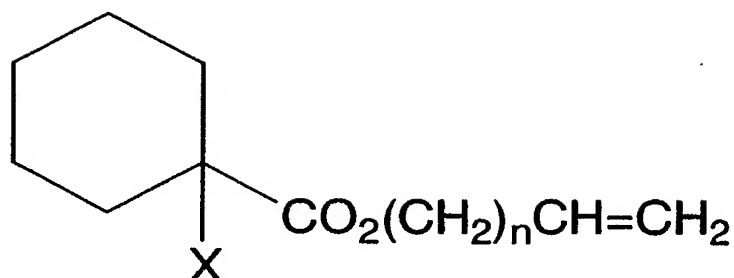
置換基 R^4 、 R^5 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^4 と R^5 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0036】

一般式 (2) で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

【0037】

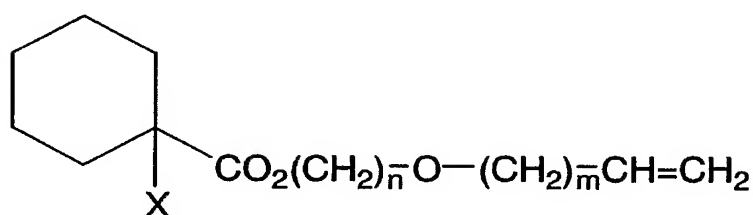
【化2】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)
 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

【0038】

【化3】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数、mは1～20の整数)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数、mは1～20の整数)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

H) (X) - C₆H₄ - O - (CH₂)_n - CH = CH₂, o, m, p - CH₃CH₂C(H)
(X) - C₆H₄ - O - (CH₂)_n - CH = CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o, m, p - XCH₂ - C₆H₄ - O - (CH₂)_n - O - (CH₂)_m - CH = CH₂, o, m,
p - CH₃C(H) (X) - C₆H₄ - O - (CH₂)_n - O - (CH₂)_m - CH = CH₂,
o, m, p - CH₃CH₂C(H) (X) - C₆H₄ - O - (CH₂)_n - O - (CH₂)_m - C
H = CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数、mは1~20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

$$H_2C=C(R^3)-R^7-C(R^4)(X)-R^8-R^5 \quad (3)$$

(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁷、Xは上記に同じ、R⁸は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁷は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R⁸としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁷が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R⁸としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0039】

一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、

CH₂=CHCH₂X, CH₂=C(CH₃)CH₂X, CH₂=CHC(H)(X)CH₃,
CH₂=C(CH₃)C(H)(X)CH₃, CH₂=CHC(X)(CH₃)₂, CH₂=C
HC(H)(X)C₂H₅, CH₂=CHC(H)(X)CH(CH₃)₂, CH₂=CHC(H)
(X)C₆H₅, CH₂=CHC(H)(X)CH₂C₆H₅, CH₂=CHCH₂C(H)
(X)-CO₂R⁹, CH₂=CH(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R⁹, CH₂=CH(C
H₂)₃C(H)(X)-CO₂R⁹, CH₂=CH(CH₂)₈C(H)(X)-CO₂R⁹,
CH₂=CHCH₂C(H)(X)-C₆H₅, CH₂=CH(CH₂)₂C(H)(X)-C₆
H₅, CH₂=CH(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、R⁹は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0040】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X, o-, m-, p-CH₂
=CH-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。

【0041】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。

$$R^4R^5C(X)-R^6-R^7-C(H)(R^3)CH_2-[Si(R^{10})_b(Y)_{2-b}O]_{1-}Si(R^{11})_{3-a}(Y)_a \quad (4)$$

(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、Xは上記に同じ、R¹⁰、R¹¹は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')₃SiO- (R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹⁰またはR¹¹が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分

解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっているもよい。aは1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。lは0~19の整数である。ただし、 $a + lb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、mは1~20の整数)

o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)
等が挙げられる。

【0042】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。

$(R^{11})_{3-a}(Y)_aSi-[OSi(R^{10})_b(Y)_{2-b}]_1-CH_2-C(H)(R^3)-R^7-C(R^4)(X)-R^8-R^5$ (5)

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} 、a、b、l、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R^9$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R^9$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R^9$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R^9$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R^9$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R^9$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R^9$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R^9$ 、

) $(X)-CO_2R^9$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R^9$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^9 は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

【0043】

上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

$HO-(CH_2)_m-OC(O)C(H)(R^1)(X)$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^1 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、mは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

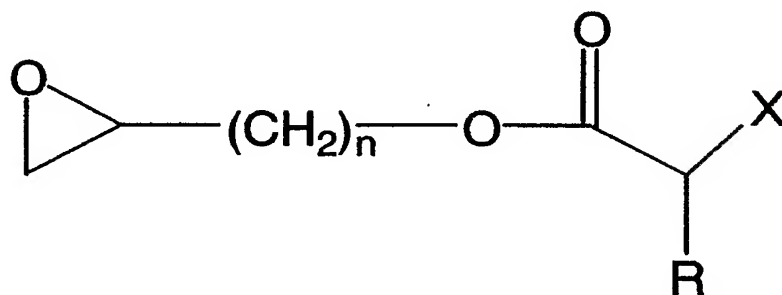
$H_2N-(CH_2)_m-OC(O)C(H)(R^1)(X)$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^1 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、mは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0044】

【化4】

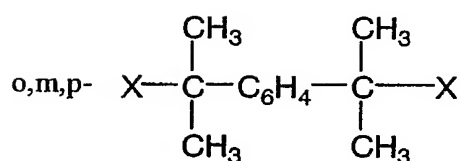
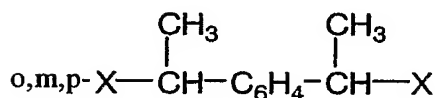
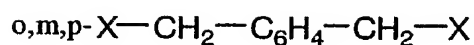


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^1 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、mは1～20の整数)

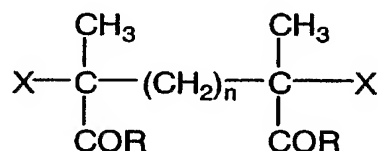
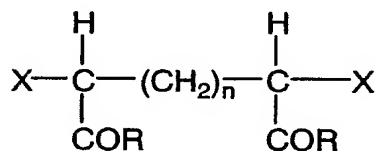
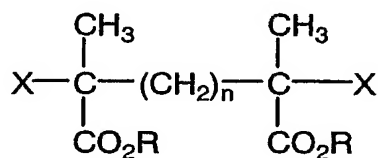
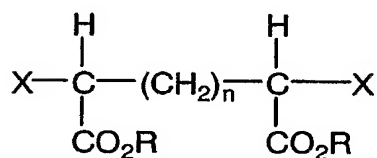
成長末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0045】

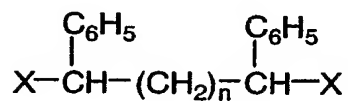
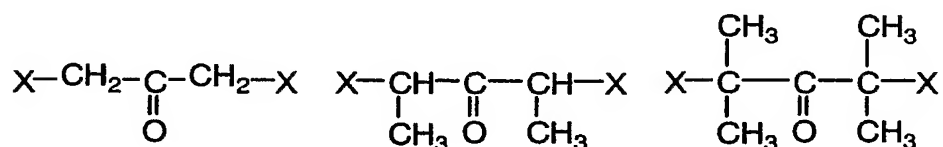
【化5】



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



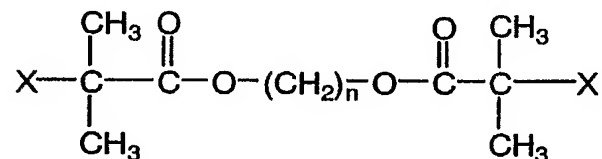
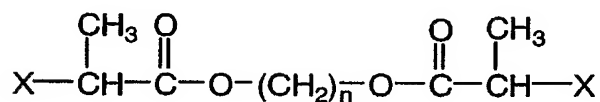
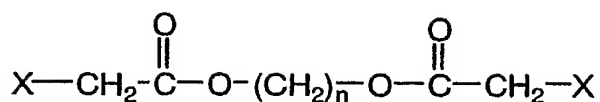
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



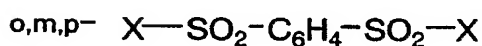
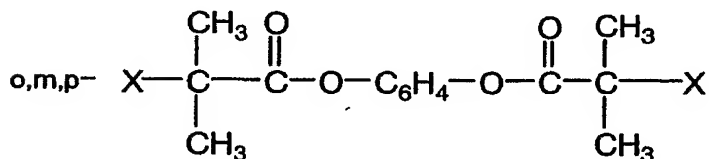
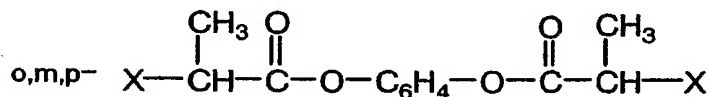
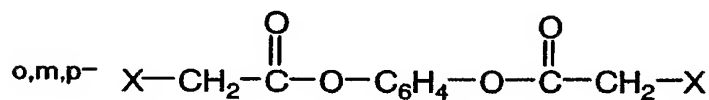
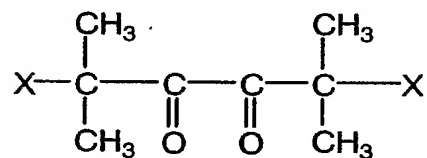
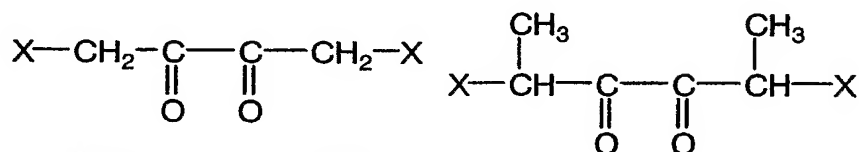
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

【0046】

【化6】



(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0047】

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0048】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期

律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。好ましい配位子は、含窒素化合物であり、より好ましい配位子は、キレート型含窒素化合物であり、さらに好ましい配位子は、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンである。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0049】

重合は無溶剤または各種の溶剤中に行なうことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0050】

また、限定はされないが、重合は0℃～200℃の範囲で行なうことができ、好ましくは50～150℃である。

【0051】

本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、 Cu(I) を触媒として用いた時の Cu(II') に対し、過氧化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である(Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。

<官能基>

架橋性シリル基の数

ビニル系重合体(I)の架橋性シリル基の数は、特に限定されないが、組成物の硬化性、及び硬化物の物性の観点から、平均して1個以上有することが好ましく、より好ましくは1.1個以上4.0以下、さらに好ましくは1.2個以上3.5以下である。

架橋性シリル基の位置

本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性官能基を分子鎖末端に有するものである。

【0052】

上記架橋性シリル基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体(I)、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に開示されている。しかしながらこ

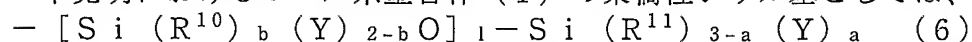
これらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性官能基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、 M_w/M_n で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有するビニル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

【0053】

以下にこれらの官能基について説明する。

架橋性シリル基

本発明におけるビニル系重合体(I)の架橋性シリル基としては、一般式(6)；



{式中、 R^{10} 、 R^{11} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} または R^{11} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。1は0~19の整数である。ただし、 $a+1b \geq 1$ であることを満足するものとする。}

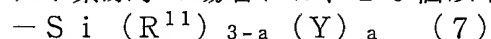
で表される基があげられる。

【0054】

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0055】

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $(a+\Sigma b)$ は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(7)



(式中、 R^{11} 、 Y 、 a は前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

【0056】

なお、特に限定はされないが、硬化性を考慮すると a は2個以上が好ましい。また、 a が3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)は2個のもの(例えばジメトキシ官能基)よりも硬化性が早い、貯蔵安定性や力学物性(伸び等)に関しては2個のものの方が優れている場合がある。硬化性と物性バランスをとるために、2個のもの(例えばジメトキシ官能基)と3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)を併用してもよい。

<シリル基導入法>

以下に、本発明のビニル系重合体(I)へのシリル基導入法について説明するが、これに限定されるものではない。

【0057】

架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(I)の合成方法としては、

(A) アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法

(B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法

(C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法

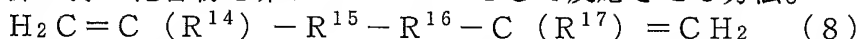
(E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法；などが挙げられる。

【0058】

(A) の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

【0059】

(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(8)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{14} は水素またはメチル基を示し、 R^{15} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基を示し、 R^{16} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{17} は水素、または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0060】

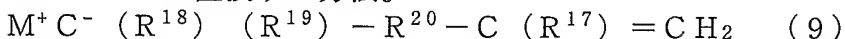
(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0061】

(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0062】

(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(9)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} は上記に同じ、 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)

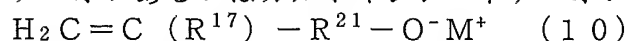
R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0063】

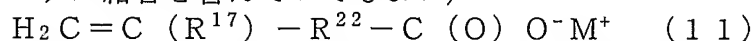
(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0064】

(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(10)あるいは(11)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)

などが挙げられる。

【0065】

上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

【0066】

またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0067】

(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

【0068】

(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

【0069】

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法；等が挙げられる。

【0070】

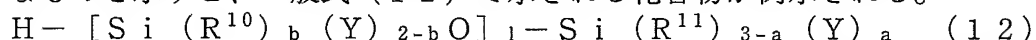
本発明では(A-a)(A-b)のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。

【0071】

反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。

【0072】

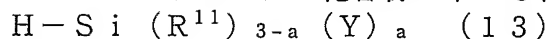
また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式(12)で示される化合物が例示される。



{式中、 R^{10} 、 R^{11} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} または R^{11} が2個以上存在するとき、

それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。lは0~19の整数である。ただし、 $a + lb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式(13)



(式中、 R^{11} 、Y、aは前記に同じ)

で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0073】

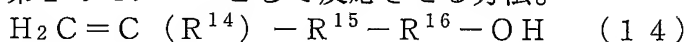
上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。

【0074】

(B)および(A-g)~(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0075】

(B-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(14)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0076】

(B-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

【0077】

(B-c)例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0078】

(B-d)例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0079】

(B-e)例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

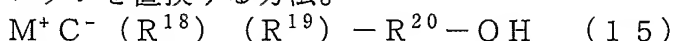
【0080】

(B-f)例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0081】

(B-g)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に

、一般式(15)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、は上記に同じ)

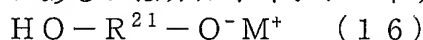
R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0082】

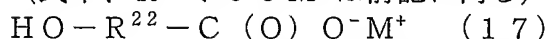
(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0083】

(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(16)あるいは(17)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{21} および M^+ は前記に同じ)

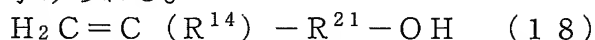


(式中、 R^{22} および M^+ は前記に同じ)

(B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0084】

このような化合物としては特に限定されないが、一般式(18)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{14} および R^{21} は上述したものと同様である。)

上記一般式(18)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

等が挙げられる。

【0085】

本発明では(B-a)～(B-e)及び(B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。

【0086】

反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(B-i)の方法がさらに好ましい。

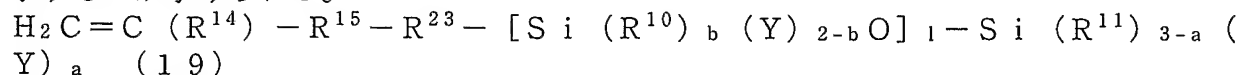
【0087】

また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えばγ-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

【0088】

(C)の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化

合物としては、例えばγ-トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、γ-メチルジメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレートなどのような、下記一般式（19）で示すものが挙げられる。

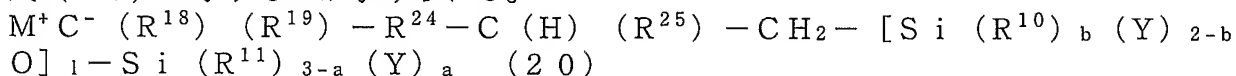


（式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 Y 、 a 、 b 、 1 は上記に同じ。 R^{23} は、直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。ただし、 $a+1b \geq 1$ であることを満足するものとする。）

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0089】

（E）の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式（20）で示すものが挙げられる。



（式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 Y 、 a 、 b 、 1 、は前記に同じ。 R^{24} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 R^{25} は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。ただし、 $a+1b \geq 1$ であることを満足するものとする。）

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

<<空気酸化硬化性物質について>>

本発明の硬化性組成物には空気酸化硬化性物質が含有される。空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化できる不飽和基を有する化合物である。この空気酸化硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性（残留タックともいう）を低減できる。本発明における空気酸化硬化性物質は、空気と接触させることにより硬化し得る物質であり、より具体的には、空気中の酸素と反応して硬化する性質を有するものである。代表的な空気酸化硬化性物質は、例えば空気中で室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

【0090】

空気酸化硬化性物質としては、例えば、桐油、アマニ油等の乾性油；これら乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；1，2-ポリブタジエン、1，4-ポリブタジエン、C5～C8ジエンの重合体や共重合体、更には該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが具体例として挙げられる。これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物（液状ジエン系重合体）やその変性物が特に好ましい。

【0091】

上記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1，3-ペンタジエン等のジエン系化合物を重合又は共重合させて得られる液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR、SBR等の重合体や更にはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら液状ジエン系化合物のうちでは液状ポリブタジエンが好ましい。

【0092】

空気酸化硬化性物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また空気酸化硬化性物質と同時に酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果を高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩やアミン化合物等が例示される。

【0093】

空気酸化硬化性物質は、ビニル系重合体(I) 100重量部に対して0.01~30重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また30重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。

<可塑剤>

本発明の硬化性組成物には、可塑剤成分(III)を配合するのが好ましい。可塑剤成分は、後述する充填材と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填材を混合できたりするためより有利となる。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等が挙げられる。

【0094】

なかでも数平均分子量500~15000の重合体である高分子可塑剤は、添加することにより、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持することができる。また屋外用途等に使用した場合には、可塑剤の表面層へのブリードが抑えられ埃等が付着しにくく、また硬化性組成物の表面に塗料等を塗布する場合においても塗膜の軟化や、それによる塗膜の汚れが生じにくく、長期にわたって美観を保つことができる。なお、限定はされないがこの高分子可塑剤は、官能基を有しても有しなくても構わない。

【0095】

上記で高分子可塑剤の数平均分子量は、500~15000と記載したが、好ましくは800~10000であり、より好ましくは1000~8000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できないことがある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

【0096】

これらの高分子可塑剤のうちで、相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体

が使用できる。ビニル系重合体の中でも（メタ）アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がさらに好ましい。このアクリル系重合体の合成法は、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法（USP 4414370、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、USP 5010166）にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが東亜合成（株）製ARUFON UP-1000、UP-1020、UP-1110等や、ジョンソンポリマー（株）製JDX-P1000、JDX-P1010、JDX-P1020等が挙げられる。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をも挙げることができる。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことから好ましく、更には原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

【0097】

高分子可塑剤としては、コスト、耐候性、硬化物の表面の残留タックが少ない点から、ポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体（III）（以下、ポリオキシアルキレン系重合体（III）ともいう）は、特公昭45-36319号、特公昭46-12154号、特公昭49-32673号、特開昭50-156599号、特開昭51-73561号、特開昭54-6096号、特開昭55-82123号、特開昭55-123620号、特開昭55-125121号、特開昭55-131022号、特開昭55-135135号、特開昭55-137129号の各公報などに記載されている。

【0098】

ポリオキシアルキレン系重合体（III）の分子鎖は、本質的に一般式：
 $-R^{26}-O-$

（式中、 R^{26} は2価の有機基であるが、2価の炭化水素基であることが好ましく、更にはその大部分が炭素数3又は4の炭化水素基であるとき最も好ましい）で示される繰返し単位からなるものが好ましい。 R^{26} の具体例としては、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ などが挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体（III）の分子鎖は1種だけの繰返し単位からなっているてもよいし、2種以上の繰返し単位からなっているてもよいが、 R^{26} としては特に重合体を適度に低粘度化できる点や硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ が好ましい。

【0099】

ポリオキシアルキレン系重合体（III）は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。

【0100】

高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.8未満が好ましい。1.7以下がより好ましく、1.6以下がなお好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。

【0101】

上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤を更に併用しても良い。

【0102】

なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0103】

可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ビニル系重合体（I）100重量部に対して5～800重量部、好ましくは10～600重量部、さらに好ましくは10～500重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、800重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

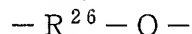
【0104】

<<架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレン重合体(III)>>

本発明で用いられる、架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(III)(以下、ポリオキシアルキレン系重合体(IV)ともいう)は、上記可塑剤成分(II I)と同様の方法で重合して得られる。

【0105】

ポリオキシアルキレン系重合体(IV)の分子鎖は、本質的に一般式:



(式中、 R^{26} は2価の有機基であるが、2価の炭化水素基であることが好ましく、更にはその大部分が炭素数3又は4の炭化水素基であるとき最も好ましい)で示される繰返し単位からなるものが好ましい。 R^{26} の具体例としては、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ などが挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体(III)の分子鎖は1種だけの繰返し単位からなっているてもよいし、2種以上の繰返し単位からなっているてもよいが、 R^{26} としては特に重合体を適度に低粘度化できる点や硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ が好ましい。

【0106】

ポリオキシアルキレン系重合体(IV)は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、他の単量体単位等が含まれていてもよいが、良好な作業性を得る点や硬化物の柔軟性を付与できる点から、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ で表される繰返し単位が重合体中に50重量%以上存在することが好ましく、更には80重量%以上存在することが好ましい。

【0107】

ポリオキシアルキレン系重合体(III)におけるシロキサン結合を形成することによって架橋しうる架橋性シリル基は、ビニル系重合体(I)と同様のものが使用でき、一般式(21);



{式中、 R^{10} 、 R^{11} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっているてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} または R^{11} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているてもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっているてもよい。 a は1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。1は0~19の整数である。ただし、 $a+1b \geq 1$ であることを満足するものとする。}

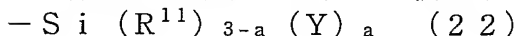
で表される基があげられる。

【0108】

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0109】

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $(a+\Sigma b)$ は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なっているてもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(22)



(式中、 R^{11} 、Y、a は前記と同じ。) で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

【0110】

なお、特に限定はされないが、硬化性を考慮すると a は 2 個以上が好ましい。また、a が 3 個のもの (例えばトリメトキシ官能基) は 2 個のもの (例えばジメトキシ官能基) よりも硬化性が早い、貯蔵安定性や力学物性 (伸び等) に関しては 2 個のものの方が優れている場合がある。硬化性と物性バランスをとるために、2 個のもの (例えばジメトキシ官能基) と 3 個のもの (例えばトリメトキシ官能基) を併用してもよい。

【0111】

架橋性シリル基はポリオキシアルキレン系重合体 (IV) 1 分子あたり平均して少なくとも 1 個存在するのが好ましく、更には 1. 1 ~ 5 個の範囲で存在するのがより好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体 (IV) 1 分子中に含まれる架橋性シリル基の数が 1 個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。一方、架橋性シリル基の数が 5 個を越えると硬化物が硬くなり、目地への追従性が低下するため好ましくない。

【0112】

架橋性シリル基はポリオキシアルキレン系重合体 (IV) の分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。架橋性シリル基が分子鎖の末端に存在する場合は、最終的に形成される硬化物に含まれるポリオキシアルキレン系重合体 (IV) 成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

【0113】

ポリオキシアルキレン系重合体 (IV) の数平均分子量 (M_n) としては特に限定されず、一般的には、500 ~ 100, 000 の範囲であればよいが、重合体の粘度や硬化物のゴム弾性の点から、2, 000 ~ 60, 000 の範囲が好ましく、5, 000 ~ 30, 000 の範囲がより好ましい。なお本発明において、ポリオキシアルキレン系重合体 (IV) の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法によりポリスチレン換算で求めた値である。また作業性や硬化物の伸びの観点から、分子量分布 (M_w/M_n) は小さいものが望ましく、好ましくは 1. 6 以下である。

【0114】

架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (IV) は、官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体に架橋性シリル基を導入することによって得るのが好ましい。官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、ポリオキシアルキレン系重合体を製造するための通常の重合法 (苛性アルカリを用いるアニオン重合法) や、この重合体を原料とした鎖延長反応方法のほか、特開昭 61-197631 号公報、特開昭 61-215622 号公報、特開昭 61-215623 号公報および特開昭 61-218632 号公報等に例示されるポルフィリン/アルミ錯体触媒、特公昭 46-27250 号公報及び特公昭 59-15336 号公報等に例示される複合金属シアン化錯体触媒、特開平 10-273512 号公報に例示されるポリフォスファゼン塩からなる触媒を用いた方法等により得ることができる。実用上、複合金属シアン化錯体触媒を用いる方法が好ましい。なお、架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の分子量分布は、対応する架橋性シリル基導入前の重合体の分子量分布に依存するため、導入前の重合体の分子量分布はできるだけ狭いことが好ましい。

【0115】

架橋性シリル基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられる。

(F) 末端に水酸基等の官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで、得られた反応生成物に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシラン化触媒存在下に付加させて、重合体末端に架橋性シリル基を導入する。

(G) 末端に水酸基、エポキシ基、或いはイソシアネート基等の官能基（以下、Z官能基という）を有するポリオキシアルキレン系重合体に、このZ官能基に対して反応性を示す官能基（以下、Z'官能基という）及び架橋性シリル基を有する化合物を反応させ、重合体末端に架橋性シリル基を導入する。

【0116】

Z'官能基及び架橋性シリル基を有するケイ素化合物としては特に限定されず、例えば、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどの塩素原子含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシランなどのハイドロシラン類などが挙げられる。

【0117】

以上の方法の中で、経済性や反応が効率的に進む点から、(F)の方法、又は、(G)の方法のうち末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体と、イソシアネート基及び架橋性シリル基を有する化合物を反応させる方法、が好ましい。

【0118】

ポリオキシアルキレン系重合体(IV)の使用量は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して、0~1000重量部の範囲が好ましく、さらには0~400重量部の範囲が好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体(IV)が0重量部の場合、つまり使用しない場合には、耐候性が大変良好であり、グレージングシーラントとしてガラス周辺の目地にも使用できる。ポリオキシアルキレン系重合体(III)を併用した場合は、作業性が良く、硬化物の破断時の伸びが高くなり、サイディングシーラント用途に適したものとなる。

【0119】

なお、本発明における「リビングラジカル重合以外のラジカル重合法」として、例えば、上述した「一般的なラジカル重合法」（フリーラジカル重合など）や「制御ラジカル重合」における「連鎖移動法」を挙げることができる。

【0120】

ビニル系重合体(I)に、本発明の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体(a)を併用すると、配合物の貯蔵安定性が良好になることがわかっている。

【0121】

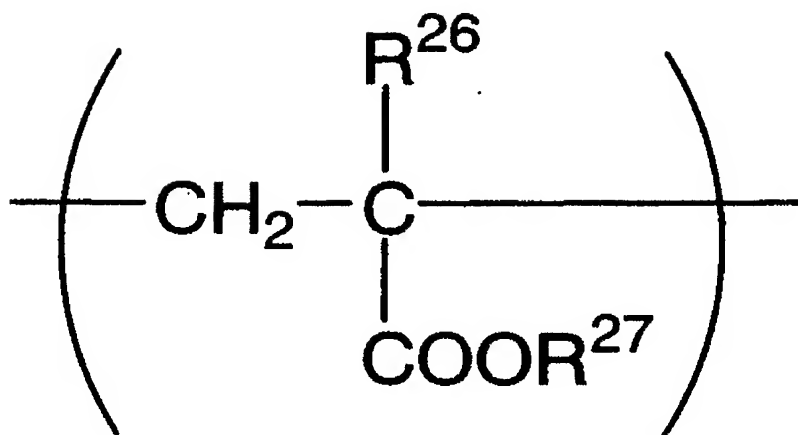
(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体成分(a)の分子鎖は、(III)および(IV)成分との相溶性、透明性の観点から、実質的に(i)炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位と(ii)炭素数9~20のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる重合体であることが好ましい。

【0122】

この重合体における単量体単位である炭素数1~20のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単位は、一般式(23)：

【0123】

【化7】



(式中 R^{26} は水素原子またはメチル基、 R^{27} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す) で表される。

【0124】

前記一般式 (23) の R^{27} としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ビフェニル基などの炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を挙げることができる。なお一般式 (23) の単量体単位で表されるモノマー種は 1 種類でもよく、2 種以上用いてもよい。

【0125】

アクリル酸アルキルエステル単量体としては、従来公知のものが広く使用でき、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸 n -ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸ビフェニル等を挙げることができる。またメタクリル酸エステル単量体単位としては、従来公知のものが広く使用でき、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸 n -ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ビフェニル等を挙げることができる。

【0126】

重合体 (a) の分子鎖は、実質的に 1 種または 2 種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキル単量体単位からなるからなるが、ここでのいう実質的に上記の単量体単位からなるとは、重合体 (a) 中に存在するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキル単量体単位の割合が 50 重量%を超えて、好ましくは 70 重量%以上であることを意味し、重合体 (a) にはアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキルエステル単量体

単位の外に、これらと共重合性を有する単量体単位が含有されていてもよい。たとえばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；ポリオキシエチレンアクリレート、ポリオキシエチレンメタアクリレート等のポリオキシエチレン基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等の単量体単位などがあげられる。

【0127】

重合体(a)の単量体組成は、用途、目的により選択するのが当業者の間では一般的であるが、例えば、強度を必要とする目的、用途では、ガラス転移温度が比較的高いものが望ましく、0℃以上、より好ましくは20℃以上のガラス転移温度を有するものがよい。また、粘度、作業性等を重視する場合では逆にガラス転移温度が0℃以下と比較的低いものがよい。

【0128】

本発明の重合体(a)成分の分子量は、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が500~100,000のものが使用可能である。本発明の(a)成分である重合体は硬化物の伸び特性からは数平均分子量3,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましい。

【0129】

重合体(a)は、制御されたビニル重合の方法などによって得ることができる。たとえば、連鎖移動剤法等によって、溶液重合法や塊重合法などを行い得ることができるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。連鎖移動剤法は、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するケイ素含有官能基重合体を得られる。通常、前記単量体およびラジカル開始剤や連鎖移動剤、溶剤などを加えて50~150℃で重合させることにより得られる。前記ラジカル開始剤の例としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイドなど、連鎖移動剤の例としては、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなどのメルカプタン類や含ハロゲン化合物などがあげられる。溶剤としては、たとえばエーテル類、炭化水素類、エステル類のごとき非反応性の溶剤を使用するのが好ましい。

重合体(a)に架橋性シリル基を導入する方法には種々の方法があるが、たとえば、(H)連鎖移動剤として架橋性シリル基を含有するメルカプタンの存在下、アクリル酸アルキルエステル単量体および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体を重合させて分子末端に架橋性シリル基を導入する方法、(I)連鎖移動剤としてメルカプト基と反応性官能基(シリル基以外、以下A基という)を有する化合物(たとえばアクリル酸)の存在下、アクリル酸アルキルエステル単量体および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体を重合させ、そののち生成した重合体を架橋性シリル基およびA基と反応しうる官能基(以下A'基という)を有する化合物(たとえばイソシアネート基と-Si(OC₂H₅)₃基を有する化合物)と反応させて分子末端に架橋性シリル基を導入する方法、(J)重合性不飽和結合と架橋性シリル基を有する化合物をアクリル酸アルキルエステル単量体および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体とを架橋性シリル基が1分子あたり1個以上導入されるように単量体の使用比率、連鎖移動剤量、ラジカル開始剤量、重合温度等の重合条件を選定して共重合させる方法、などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

(H)記載の連鎖移動剤として使用する架橋性シリル基を含有するメルカプタンとしては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等をあげることができる。

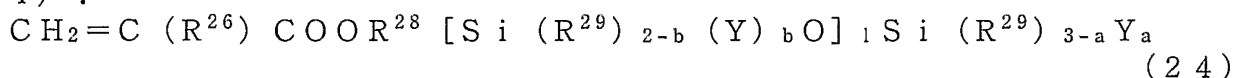
【0130】

(I)記載のA基およびA'基の例としては、種々の基の組み合わせがあるが、例えば

、A基としてアミノ基、水酸基、カルボン酸基を、A'基としてイソシアネート基をあげることができる。また別の一例として、特開昭54-36395号公報や特開平01-272654号公報、特開平02-214759号公報に記載されているように、A基としてはアリル基、A'基としては水素化シリル基(H-Si)をあげることができる。この場合、VIII族遷移金属の存在下で、ヒドロシリル化反応によりA基とA'基は結合しうる。

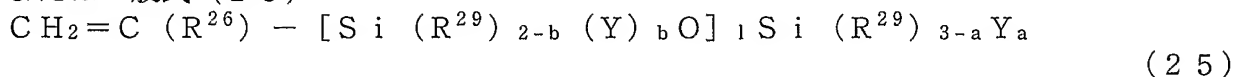
【0131】

(J)記載の重合性不飽和結合と架橋性シリル基を有する化合物としては、一般式(24)：



(式中、 R^{26} は水素原子またはメチル基、 R^{28} は炭素数1～6の2価のアルキレン基、 R^{29} は異種または同種の炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基から選ばれる基を示す。Y, a, b, 1は前記と同じ。)

または一般式(25)



(式中 R^{29} , R^{26} , Y, a, b, 1は前記と同じ。)

で表される単量体たとえば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -メタクリロキシプロピルアルキルポリアルコキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -アクリロキシプロピルアルキルポリアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルキルポリアルコキシシランなどがあげられる。

【0132】

重合体(a)に含有される架橋性シリル基の数は、1分子中に少なくとも1個以上あることが必要である。十分な硬化性を得る点からさらには1.1個以上、とくには1.5個以上が好ましい。また、結合位置は重合鎖の側鎖および／または末端であればよい。

重合体(a)に含有される架橋性シリル基の種類は、ケイ素上に1～3個の反応性を有するシリル基が使用可能である。

【0133】

本発明におけるシリル基を有する(メタ)アクリル重合体(a)の使用量は、架橋性シリル基を有し主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体(I)100重量部に対して、(メタ)アクリル重合体(IV)が3～300重量部であるのが好ましい。

<<錫系硬化触媒(V)>>

本発明における錫系硬化触媒(V)として、例えばジアルキル錫カルボン酸塩類が挙げられ、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等が例示できる。またジアルキル錫オキサイド類も挙げられ、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドや、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの混合物等が例示できる。また、ジアルキル錫オキサイドやジアルキル錫ジアセテート等の4価錫化合物と、テトラエトキシシランやメチルトリエトキシシランやジフェニルジメトキシシランやフェニルトリメトキシシランなどの加水分解性ケイ素基を有する低分子ケイ素化合物との反応物も使用可能である。この中でも、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートなどのキレート化合物や錫アルコール

ト類はシラノール縮合触媒としての活性が高いのでより好ましい。また、オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫等の2価の錫化合物類；モノブチル錫トリスオクトエートやモノブチル錫トリイソプロポキシド等のモノブチル錫化合物やモノオクチル錫化合物等のモノアルキル錫類も使用できる。ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物も例示できる。以上の中では、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートは、触媒活性が高く、低コストであり、入手が容易であるために好ましい。

【0134】

これらの錫系硬化触媒(V)は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この錫系硬化触媒(V)の配合量は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.1~20重量部程度が好ましく、0.5~10重量部が更に好ましい。錫系硬化触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、錫系硬化縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

<<硬化性組成物>>

本発明の硬化性組成物においては、各架橋性官能基に応じて、硬化触媒や硬化剤が必要になるものがある。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

<硬化触媒・硬化剤>

架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0135】

このような縮合触媒としては、既に述べた錫系硬化触媒(V)以外に、次のようなものも使用できる。テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

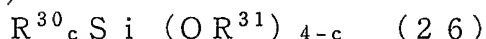
【0136】

これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよく、錫系硬化触媒(V)と併用しても良い。この縮合触媒の配合量は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.1~20重量部程度が好ましく、0.5~10重量部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポット

ライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

【0137】

本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式(26)



(式中、 R^{30} および R^{31} は、それぞれ独立に、炭素数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、 c は0、1、2、3のいずれかである。)で示されるシラノール基をもたないケイ素化合物を添加しても構わない。

【0138】

前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式(26)中の R^{30} が、炭素数6~20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

【0139】

このケイ素化合物の配合量は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、0.1~10重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

<接着性付与剤>

本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。接着性付与剤を添加すると、外力により目地幅等が変動することによって、シーリング材がサイディングボード等の被着体から剥離する危険性をより低減することができる。また、場合によっては接着性向上の為に用いるプライマーの使用の必要性がなくなり、施工作業の簡略化が期待される。シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(β -カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリシラン(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げる

ことができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0140】

本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、ビニル系重合体（I）100重量部に對し、0.1～20重量部の範囲で使用される。特に、0.5～10重量部の範囲で使用するのが好ましい。本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

【0141】

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0142】

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。特に限定はされないが、接着性、特にオイルパンなどの金属被着面に対する接着性を向上させるために、上記接着性付与剤の中でもシランカップリング剤を0.1～20重量部、併用することが好ましい。

<充填材>

本発明の硬化性組成物には、各種充填材が必要に応じて用いても良い。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、白土、シリカ（ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等）、カーボンブラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等のような繊維状充填材等が挙げられる。

【0143】

これら充填材のうちでは沈降性シリカ、フュームドシリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。

【0144】

特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、熔融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。なかでも、比表面積（BET吸着法による）が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、通常 $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末状のシリカが好ましい。またその表面が、オルガノシランやオルガノシラザン、ジオルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカが更に好ましい。

【0145】

補強性の高いシリカ系充填材のより具体的な例としては、特に限定されないが、燃焼法シリカ（ヒュームドシリカ）の1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipasil等が挙げられる。特にヒュームドシリカ

については、一次粒子の平均粒径 5 nm 以上 50 nm 以下のヒュームドシリカを用いると、補強効果が特に高いのでより好ましい。

【0146】

また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

【0147】

更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹸、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホンコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1~20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1~5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

【0148】

特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

【0149】

一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や増量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

【0150】

重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や増量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

【0151】

なお、比表面積の値とは、測定方法として J I S K 5101 に準じて行なった空気

透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器SS-100型を用いるのが好ましい。

【0152】

これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大きいと期待できる。

<添加量>

充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して、充填材を5～5000重量部の範囲で使用するのが好ましく、10～2500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、15～1500重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、5000重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

<微小中空粒子>

また、更に、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ることを目的として、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用しても良い。

【0153】

このような微小中空粒子（以下バルーンという）は、特に限定はされないが、「機能性フィラーの最新技術」（CMC）に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $200 \mu\text{m}$ 以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体が挙げられる。特に、真比重が $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である微小中空体を用いることが好ましく、更には $0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である微小中空体を用いることが好ましい。

【0154】

前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系バルーン的具体例として、シラスバルーンとしてイデチ化成製のウインライト、三機工業製のサンキライト、ガラスバルーンとして住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMING製のMICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING製のCELAMIC GLASS MODULES、3M製のGLASS BUBBLES、シリカバルーンとして旭硝子製のQ-CEL、太平洋セメント製のE-SPHERES、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING製のCEROSPHERES、FILLITE U. S. A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHERES、カーボンバルーンとして呉羽化学製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

【0155】

前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示でき、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

【0156】

これらの有機系バルーン的具体例として、フェノールバルーンとしてユニオンカーバイ

ド製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES VF-O、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL製のSARAN MICROSPHERES、AKZO NOBEL製のエクспанセル、松本油脂製薬製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてARCO POLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BASF WYANDOTE製のEXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンには日本合成ゴム製のSX863 (P) が、市販されている。

【0157】

上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さらに、これらバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリプロピレングリコール等で分散性および配合物の作業性を改良するために処理したものも使用することができる。これらの、バルーンは配合物を硬化させた場合の物性のうち、柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコストダウンするために使用される。

【0158】

バルーンの含有量は、特に限定されないがビニル系重合体 (I) 100重量部に対して、好ましくは0.1~50重量部、更に好ましくは0.1~30重量部の範囲で使用できる。この量が0.1重量部未満では軽量化の効果が小さく50重量部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。またバルーンの比重が0.1以上の場合は3~50重量部、更に好ましくは5~30重量部が好ましい。

<物性調整剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。

【0159】

物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0160】

物性調整剤は、特に限定されないがビニル系重合体 (I) 100重量部に対して、好ましくは0.1~80重量部、更に好ましくは0.1~50重量部の範囲で使用できる。この量が0.1重量部未満では軽量化の効果が小さく80重量部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。

<<シラノール含有化合物について>>

本発明で用いるシラノール含有化合物とは、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、及び／又は、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物のことをいう。これらは一方のみを用いてもよいし、両化合物を同時に用いてもよい。

【0161】

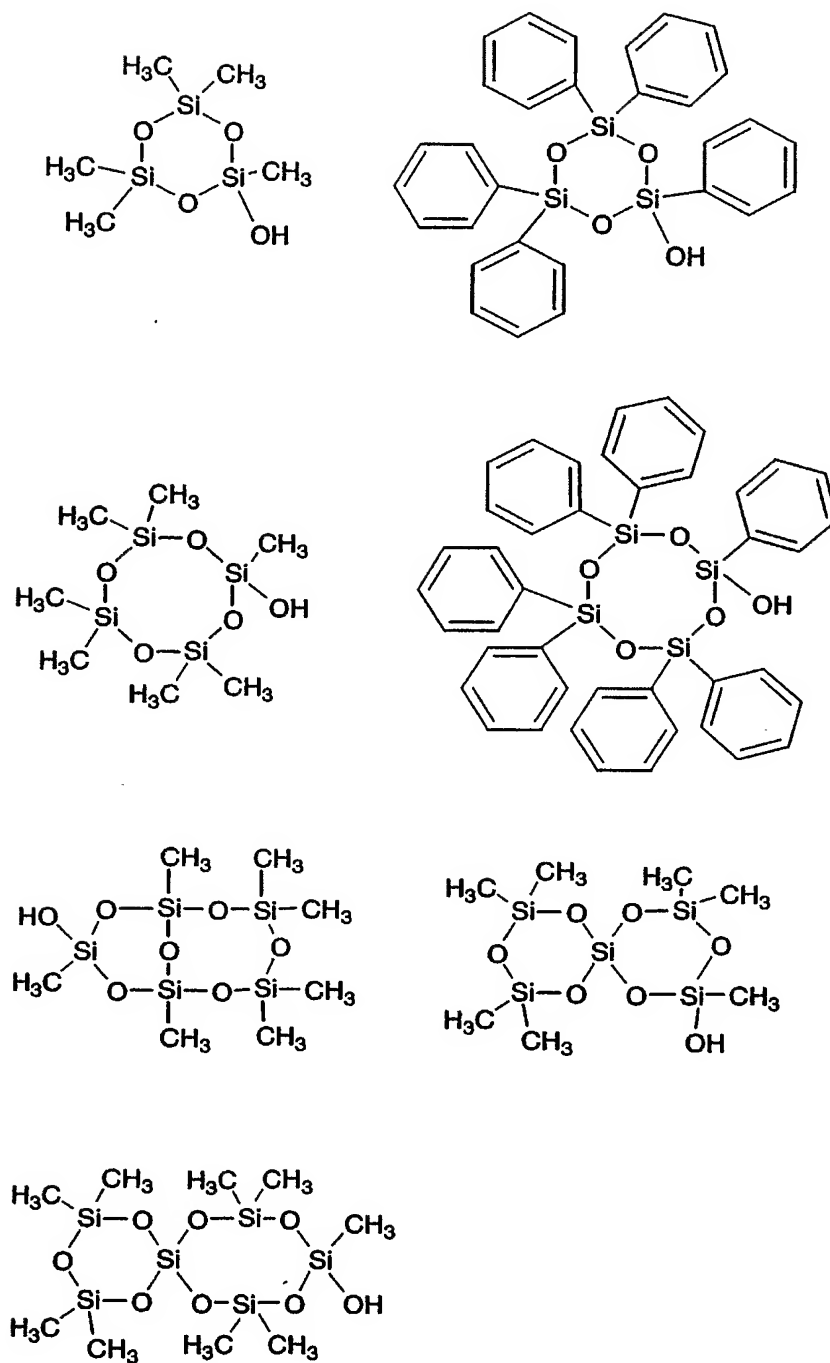
本発明で用いる成分の一つである分子内に 1 個のシラノール基を有する化合物は、特に限定されず、下記に示した化合物、

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、 $(n\text{-Bu})_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{sec-Bu})_3\text{SiOH}$ 、 $(t\text{-Bu})_3\text{SiOH}$ 、 $(t\text{-Bu})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

(ただし、上記式中 C_6H_5 はフェニル基を、 C_{10}H_7 はナフチル基を示す。)
等のような $(\text{R}'')_3\text{SiOH}$ (ただし式中 R'' は同一または異種の置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基) で表すことができる化合物、

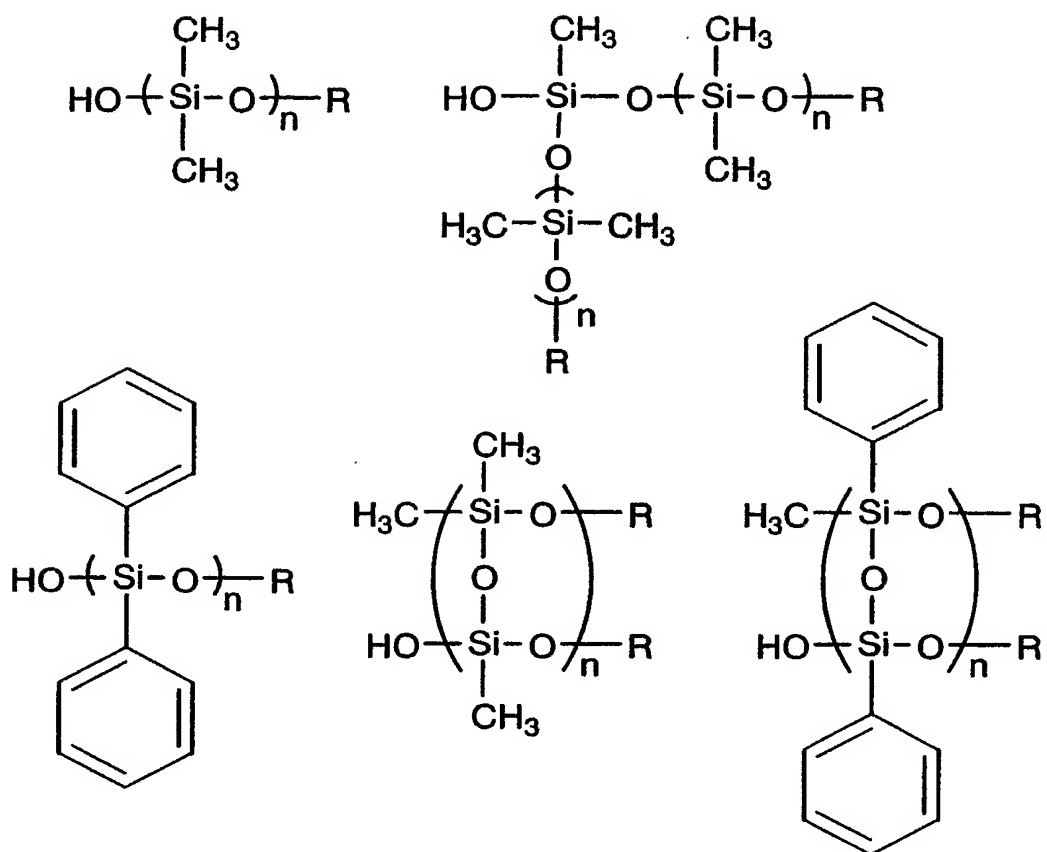
【0162】

【化 8】



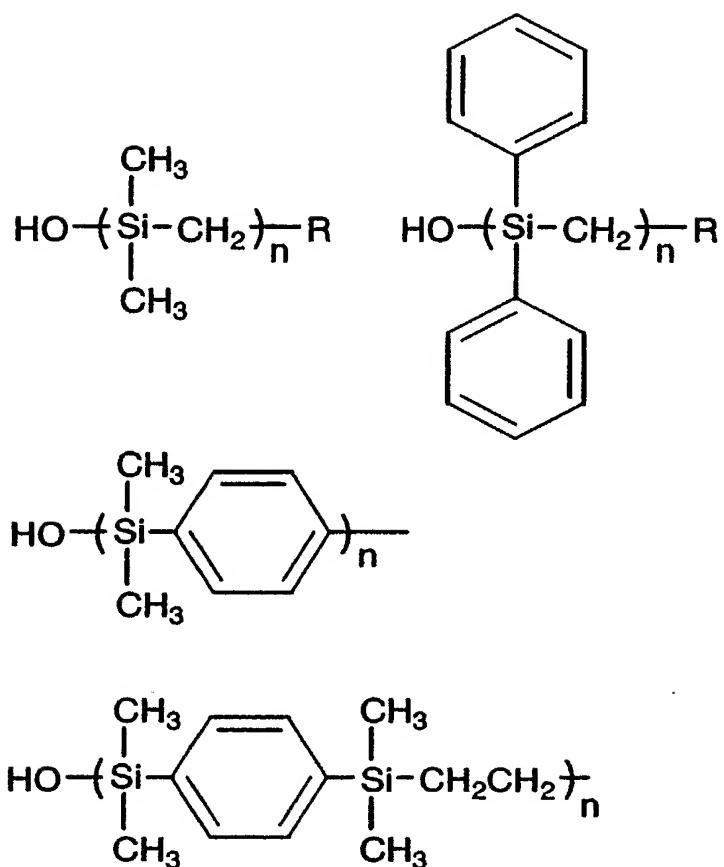
等のようなシラノール基を含有する環状ポリシロキサン化合物、
【0163】

【化9】



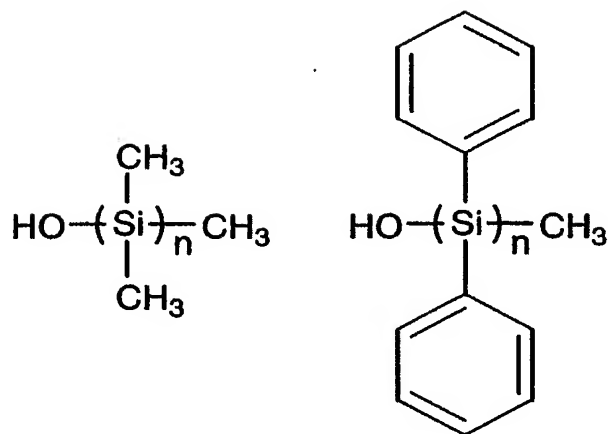
等のようなシラノール基を含有する鎖状ポリシロキサン化合物、
【0164】

【化10】



等のような主鎖が珪素、炭素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化合物、
【0165】

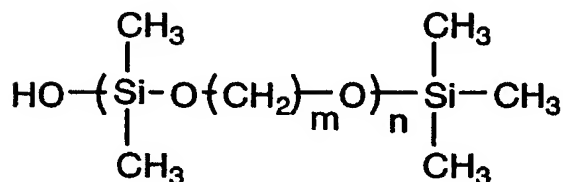
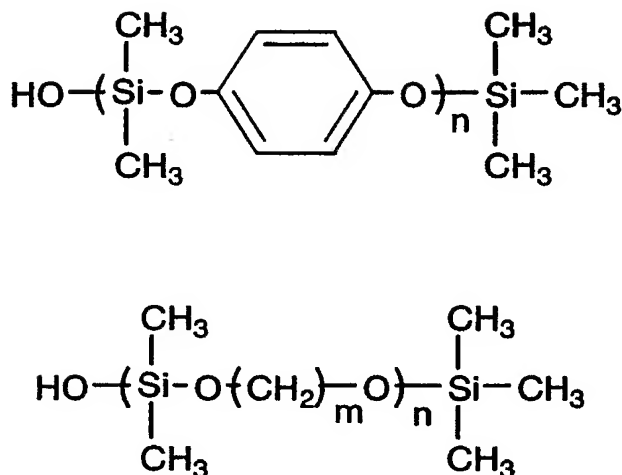
【化11】



等のようなポリシラン主鎖末端にシラノール基が結合した化合物、

【0166】

【化12】



等のような主鎖が珪素、炭素、酸素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化合物等が例示できる。このうち下記一般式(27)で表される化合物が好ましい。

$$(R^{32})_3SiOH \quad (27)$$

(式中、R³²は炭素数1~20の1価の炭化水素基を示す。複数のR³²は同一であってもよく又は異なってもよい。)

R³²は、メチル基、エチル基、ビニル基、t-ブチル基、フェニル基が好ましく、さらに易入手性、効果の点からメチル基が好ましい。

【0167】

上記、分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、ビニル系重合体(I)の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

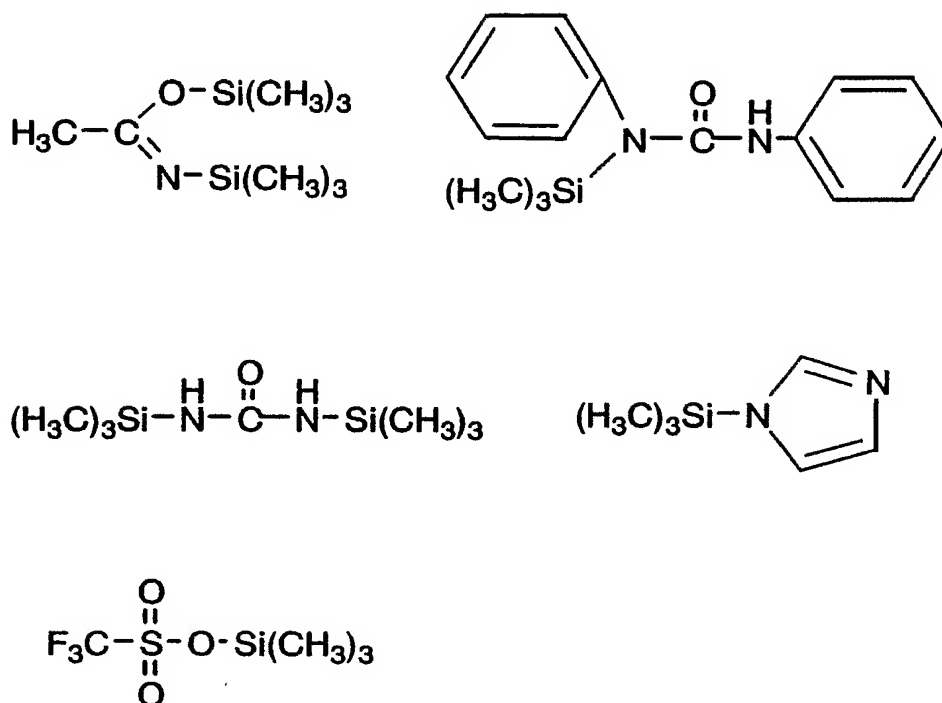
また本発明の成分の1つである、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、水分と反応して生成する分子内に1個のシラノール基を有する化合物(加水分解生成物)が、上記一般式(27)で表される化合物が好ましい。例えば、特に限定されるわけではないが、後述するような一般式(28)で表される化合物以外に下記の化合物を挙げることができる。

【0168】

N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-(t-ブチルジメチルシリル)N-メチルトリフルオロアセトアミド、(N, N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(N, N-ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_2$ 、

【0169】

【化13】

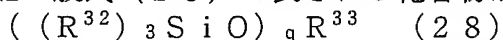


等が好適に使用できるが加水分解生成物の含有シラノール基の量からは $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}$

$\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ が特に好ましい。

【0170】

さらには本発明の成分の1つである、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、上記化合物以外に下記一般式(28)で表される化合物が好ましい。



(式中、 R^{32} は上述したものと同様である。 q は正数を、 R^{33} は活性水素含有化合物から一部あるいは全ての活性水素を除いた基を示す。)

R^{32} は、メチル基、エチル基、ビニル基、 t -ブチル基、フェニル基が好ましく、さらにメチル基が好ましい。

$(\text{R}^{32})_3\text{Si}$ 基は、3個の R^{32} が全てメチル基であるトリメチルシリル基が特に好ましい。また、 q は1~5が好ましい。

【0171】

上記 R^{33} の由来となる活性水素含有化合物としては特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、 n -ブタノール、 i -ブタノール、 t -ブタノール、 n -オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコール類；フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、ヒドロキノン等のフェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等のカルボン酸類；アンモニア；メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、 n -ブチルアミン、イミダゾール等のアミン類；アセトアミド、ベンズアミド等の酸アミド類、尿素、 N, N' -ジフェニル尿素等の尿素類；アセトン、アセチルアセトン、2, 4-ヘプタジオン等のケトン類等が挙げられる。

【0172】

上記一般式(28)で表される水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、例えば上述の活性水素含有化合物等に、トリメチルシリルクロリドやジメチル(t -ブチル)シリルクロリド等のようなシリル化剤とも呼ばれる $(\text{R}^{58})_3\text{Si}$ 基とともにハロゲン基等の活性水素と反応し得る基を有する化合物を反応させることにより得ることができるが、これらに限定されるものではない(ただし、 R^{32} は上述したものと同様である。)

【0173】

上記一般式(28)で表される化合物を具体的に例示すると、アリロキシトリメチルシラン、 N, O -ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、 N -(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、 N -メチル- N -トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、 N -(t -ブチルジメチルシリル) N -メチルトリフルオロアセトアミド、(N, N -ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(N, N -ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、 N -(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、 n -オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物、等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0174】

また、一般式 $(\text{R}^{34})_3\text{SiO}(\text{R}^{35}\text{O})_s)_t\text{D}$ で表すことができるような化合物、

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

(式中、 R^{34} は同一または異種の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基または水素原子、 R^{35} は炭素数1～8の2価の炭化水素基、 s 、 t は正の整数で、 t は1～6、 $s \times t$ は5以上、 D は1～6価の有機基)

等も好適に使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0175】

水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物の中では、貯蔵安定性、耐候性等に悪影響を及ぼさない点で、加水分解後に生成する活性水素化合物はフェノール類、酸アミド類及びアルコール類が好ましく、活性水素化合物が水酸基であるフェノール類およびアルコール類が更に好ましい。

【0176】

上記の化合物の中では、 N 、 O -ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、 N -(トリメチルシリル)アセトアミド、トリメチルシリルフェノキシド、 n -オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物等が好ましい。

【0177】

この水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、貯蔵時、硬化時あるいは硬化後に水分と反応することにより、分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成する。この様にして生成した分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、上述のようにビニル系重合体(I)の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

【0178】

シラノール含有化合物の添加量は、硬化物の期待物性に応じて適宜調整可能である。シラノール含有化合物は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.3～20重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部添加できる。0.1重量部未満では添加効果が現れず、50重量部を越えると架橋が不十分になり、硬化物の強度やゲル分率が低下しすぎる。

【0179】

また、シラノール含有化合物をビニル系重合体(I)に添加する時期は特に限定されず、ビニル系重合体(I)の製造時に添加してもよく、硬化性組成物の作製時に添加してもよい。

<チクソ性付与剤(垂れ防止剤)>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。

【0180】

また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0181】

チクソ性付与剤は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.2～25重量部添加できる。添加量が0.1重量部未満ではチクソ付与効果が十分発現せず、また50重量部を越えて用いると配合物の粘度が高くなり、さらに配合物の貯蔵安定性が低下してしまう。

<酸化防止剤、光安定剤について>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、酸化防止剤あるいは光安定剤を用いても良い。これらは各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー発行の「高分子材料の劣化と安定化」(235~242)等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0182】

酸化防止剤としては、特に限定はされないがアデカスタブ PEP-36、アデカスタブ AO-23等のチオエーテル系(以上いずれも旭電化工業製)、Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-EPQ(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)等のようなリン系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示したようなヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

【0183】

ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ(又はジ又はトリ)(α -メチルベンジル)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノロン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノロン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2'-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]o-クレゾール、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

【0184】

商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラ

ック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH（以上いずれも大内新興化学工業製）、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-616、アデカスタブ AO-635、アデカスタブ AO-658、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-15、アデカスタブ AO-18、アデカスタブ 328、アデカスタブ AO-37（以上いずれも旭電化工業製）、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、Sumilizer GM、Sumilizer GA-80（以上いずれも住友化学製）等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0185】

また、光安定剤としては、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）等のようなベンゾトリアゾール系化合物やチヌビン1577等のようなトリアジン系、CHIMASSORB 81等のようなベンゾフェノン系、チヌビン120（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）等のようなベンゾエート系化合物等の紫外線吸収剤が例示できる。

【0186】

なかでも、ヒンダードアミン系化合物がより好ましい。ヒンダードアミン系化合物としては、具体的には以下のものが例示できるがこれらに限定されるものではない。

コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、N,N'-ビス(3アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)エステル等が挙げられる。

【0187】

商品名で言えば、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB 944LD、CHIMASSORB 119FL、（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、アデカスタブ LA-52、アデカスタブ LA-57、アデカスタブ LA-62、アデカスタブ LA-67、アデカスタブ LA-63、アデカスタブ LA-68、アデカスタブ LA-82、アデカスタブ LA-87（以上いずれも旭電化工業製）、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744、サノールLS-440（以上いずれも三共製）などが例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0188】

酸化防止剤と光安定剤とは併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、耐熱性や耐候性等が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）などを使用しても良い。

<光硬化性物質>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光硬化性物質を添加しても良い。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間に、分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。この光硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性（残留タックともいう）を低減できる。この光硬化性物質は、光をあてることにより硬化し得る物質であるが、代表的な光硬化性物質は、例えば室

内の日の当たる位置（窓付近）に1日間、室温で静置することにより硬化させることができる物質である。この種の化合物には、有機単量体、オリゴマー、樹脂あるいはそれらを含む組成物など多くのものが知られており、その種類は特に限定されないが、例えば、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が挙げられる。

【0189】

不飽和アクリル系化合物としては、具体的には、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコール等の低分子量アルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類；ビスフェノールA、イソシアヌル酸等の酸あるいは上記低分子量アルコール等をエチレンオキシドやプロピレンオキシドで変性したアルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類；主鎖がポリエーテルで末端に水酸基を有するポリエーテルポリオール、主鎖がポリエーテルであるポリオール中でビニル系モノマーをラジカル重合することにより得られるポリマーポリオール、主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体であり、主鎖中に水酸基を有するポリオール等の（メタ）アクリル酸エステル類；ビスフェノールA型やノボラック型等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類；ポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレート等を反応させることにより得られる分子鎖中にウレタン結合および（メタ）アクリル基を有するウレタンアクリレート系オリゴマー等が挙げられる。

【0190】

ポリケイ皮酸ビニル類とは、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂であり、ポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル系誘導体が挙げられる。

【0191】

アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液のほか「感光性樹脂」（昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、93頁～、106頁から、117頁～）に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。

【0192】

上記の光硬化性物質の中では、取り扱い易いという理由で不飽和アクリル系化合物が好ましい。

【0193】

光硬化性物質は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して0.01～30重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また30重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類等の促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

【0194】

なお、耐候性向上のために、紫外線吸収剤とヒンダードアミン系化合物（HALS）を組み合わせることがあるが、この組み合わせはより効果を発揮することがあるため、特に限定はされないが併用しても良く、併用することが好ましいことがある。

【0195】

酸化防止剤あるいは光安定剤は、得には限定されないが、高分子量のものを用いることにより本発明の耐熱性の改善効果を更に長期に亘って発現するためより好ましい。

【0196】

酸化防止剤または光安定剤の使用量は、それぞれ、ビニル系重合体（I）100重量部に対して0.1～20重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐熱性改善の効果が少なく、20重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。

その他の添加剤

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤が添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難

燃剤、硬化性調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0197】

このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

【0198】

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製しても良く、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整しても良い。2成分型にすると、2成分の混合時に着色剤を添加することができ、例えば、サイディングボードの色に合わせたシーリング材を提供する際に、限られた在庫で豊富な色揃えをすることが可能となるなど、市場から要望されている多色化対応が容易となり、低層建物用等により好ましい。着色剤は、例えば顔料と可塑剤、場合によっては充填材を混合しペースト化したものを用いると作業し易い。また、更に2成分の混合時に遅延剤を添加することにより硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

<<硬化物>>

<用途>

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、缶蓋等のシール材、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガasket、注型材料、各種成形材料、人工大理石、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車や船舶、家電等に使用される防振・制振・防音・免震材料、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤、等の様々な用途に利用可能である。

【実施例】

【0199】

以下に、実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記実施例のみに限定されるものではない。

【0200】

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

【0201】

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

（合成例1）

2Lフラスコに臭化第一銅8.39g（58.5mmol）、アセトニトリル112mLを仕込み、窒素気流下70℃で30分間加熱攪拌した。これに2,5-ジブプロモアジピン酸ジエチル17.6g（48.8mmol）、アクリル酸ブチル224mL（1.56mol）を加え、さらに70℃で45分間加熱攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン（以後トリアミンと称す）0.41mL（1.95mmol）を加えて反応を開始した。引き続き70℃で加熱攪拌を続け、反応開始後80分から断続的にアクリル酸ブチル895mL（6.24mol）を160分かけて滴下した。またこの間にトリアミン1.84mL（8.81mmol）を追加した。反応開始から375分後1,7-オクタジエン288mL（1.95mol）、トリアミン4.1mL（19.5mmol）添

加し、引き続き70℃で加熱撹拌を続け、反応開始から615分後加熱を停止した。反応溶液をトルエンで希釈してろ過し、ろ液を減圧加熱することで重合体[1]を得た。得られた重合体[1]の数平均分子量は24000、分子量分布1.3であり、また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は2.6個であった。

【0202】

窒素雰囲気下、2Lフラスコに上記で得た重合体、酢酸カリウム11.9g(0.121mol)、DMAc900mLを仕込み、100℃で11時間加熱撹拌した。反応溶液を減圧加熱してDMAcを除去し、トルエンを加えてろ過した。ろ液に吸着剤(200g、協和化学製、キョーワード700PEL)を加えて窒素気流下100℃で3時間加熱撹拌した。吸着剤を濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体[2]を得た。

【0203】

1L耐圧反応容器に重合体[2](648g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(25.5mL、0.207mol)、オルトギ酸メチル(7.54mL、0.0689mol)、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 3×10^{-3} 当量とした。混合物を100℃で2時間加熱撹拌した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体(ポリマーA)を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により30000、分子量分布は1.8であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、1.9個であった。

(合成例2)

臭化第一銅3.40g(23.7mmol)、アセトニトリル47mL、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル7.80g(21.7mmol)、アクリル酸ブチル336mL(2.34mol)、アクリル酸メチル59mL(0.63mol)、アクリル酸ステアリル77mL(0.19mol)トリアミン2.475mL(11.86mmol)、アセトニトリル141mL、1, 7-オクタジエン58mL(0.40mol)、を用いた以外は合成例1と同様にして、アルケニル基末端ビニル系共重合体[3]を得た。

【0204】

この共重合体[3](260g)と、ジメトキシメチルヒドロシラン(8.46mL、68.6mmol)、オルトギ酸ジメチル(2.50mL、22.9mmol)、および白金触媒を用いて、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル/アクリル酸ステアリル)共重合体(ポリマーB)を得た。得られた共重合体の数平均分子量は23000、分子量分布は1.3であった。共重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、約1.7個であった。

(合成例3)

アリルエーテル基を分子末端に導入した平均分子量約19000のポリオキシプロピレン800gを撹拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシランと塩化白金酸触媒(塩化白金酸六水和物) 1×10^{-4} [eq/ビニル基]を加え、90℃で2時間反応させ、架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン重合体(ポリマーC)を得た。末端官能化率は約77%であった。

(合成例4)

窒素雰囲気下、110℃に加熱したトルエン50g中に、アクリル酸ブチル68g、メタクリル酸メチル10g、メタクリル酸ステアリル20g、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン2g、和光純薬製V-59 0.5g、トルエン20gを溶かした溶液を4時間かけて滴下することにより、数平均分子量が約18,000の共重合体(ポリマーD)のトルエン溶液を得た。

(実施例1)

合成例1で得られたポリマーA100重量部に対して、桐油5重量、可塑剤としてジオソデシルフタレート(新日本理化(株)製、商品名;サンソサイザーDIDP)60重量

部、表面处理膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名：白艶華CCR）150重量部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名：ナノックス25A）20重量部、酸化チタン（石原産業（株）製、商品名：タイペークR-820）10重量部、チクソ性付与剤（楠本化成（株）製、商品名：デイスパロン6500）2重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名：チヌビン213）1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤（三共（株）製、商品名：サノールLS765）1重量部を計量、混合して充分混練りした後、3本ペイントロールに3回通して分散させた。この後、120℃で2時間減圧脱水を行い、50℃以下に冷却後、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名：A-171）2重量部、接着付与剤としてN-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名：A-1120）2重量部、硬化触媒としてジブチル錫ビスアセチルアセトナート（日東化成（株）製、商品名：ネオスタンU-220）2重量部を加えて混練し、実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。それより、硬化物を作成し自浄性ガラス上の促進耐候接着性を評価した。配合処方及び物性評価データを表1、2に示す。

（ガラス耐候接着性）

表面に光触媒をコートした自浄性ガラス（サイズ；縦、横50mm×厚さ4mm、商品名；Bio Clean、Saint-Gobain社製）上に、長さ40mm×幅6mm×高さ10mmのビード状の硬化性組成物を4本打設し、23℃×28日の養生を行った後、スガ試験機（株）製キセノンウエザーマーターを用いて、促進耐候性試験を行った。所定時間毎（500時間）に、ビードサンプルの端に剃刀で5～10mm程度の切れ込みを入れ、切れ込みの端を起点に90°でビードを引っ張り接着性を評価した。評価は、全ての面積で凝集破壊であった場合；CFその他場合；界面破壊の面積比率をAの後ろに数字で示した（例えば、界面破壊50%の場合、A50）。凝集破壊の比率が多いほど耐候性接着性に優れる。また、薄層を残して凝集破壊している場合；TCF（CFよりは劣るが、実用上接着性には問題がないレベル）

（実施例2）

実施例1における桐油5重量部の代わりにポリブタジエン化合物としてB-1000（日本曹達（株）社製）、を用いた以外は、実施例1と同様の方法で試験を実施した。配合処方及び物性評価データを表1、2に示す。

（実施例3）

実施例1におけるポリマーA100重量部の代わりにポリマーBを70重量部、ポリマーCを30重量部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で試験を実施した。配合処方及び物性評価データを表1、2に示す。

（実施例4）

実施例1におけるポリマーA100重量部の代わりにポリマーB37.5重量部、ポリマーC50重量部、ポリマーDを12.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で試験を実施した。配合処方及び物性評価データを表1、2に示す。

（実施例5）実施例1における桐油5重量部を2重量部、B-1000を1重量部配合した以外は、実施例1と同様の方法で試験を実施した。

（実施例6）実施例1における桐油5重量部の代わりに亜麻仁油3重量部、用いた以外は実施例1と同様の方法で試験を実施した。

（ガラス基材接着性評価）

（実施例7）

実施例1におけるポリマーAの代わりにポリマーB100重量部を用い、DIDP可塑剤60重量部の代わりにPPG3000可塑剤（三井武田（株）社製、品名；アクトコーLP-23）80重量部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で1液型硬化性組成物を得た。それを用いて、ガラス基材に対する接着性評価を実施した。配合処方及び物性評価データを表3、4に示す。

(ガラス基材接着性評価)

光触媒をコートしていない通常のガラス基材 (サイズ; 縦/横/厚さ = 5 0 × 5 0 × 5 m m) に実施例 5 で作成した 1 液型硬化性組成物を打設し、ビード状の硬化物を得た。得られた硬化物を 2 3 °C × 1 4 日 + 3 0 °C × 1 4 日養生後、耐候接着性評価の場合と同様の方法で切れ込みを入れ、1 8 0 ° 方向に手で引っ張り、接着性を評価した。更に、同様のサンプルを 5 0 °C 温水に 7 日間浸漬後、同様の方法で接着性を評価した。

(実施例 8)

実施例 7 におけるポリマー B 1 0 0 重量部の代わりに、ポリマー B 5 0 重量部、ポリマー C 5 0 重量部を用いた以外は、実施例 7 と同様の方法で試験を実施した。配合処方及び物性評価データを表 3、4 に示す。

(実施例 9)

実施例 8 の桐油の代わりにひまし油 3 重量部を用いた以外は、実施例 8 と同様の方法で試験を実施した。配合処方及び物性評価データを表 3、4 に示す。

(比較例 1)

桐油を配合しない以外は、実施例 1 と同様の方法で試験を実施した。配合処方及び物性評価データを表 1、2 に示す。

(比較例 2)

桐油を配合しない以外は、実施例 3 と同様の方法で試験を実施した。配合処方及び物性評価データを表 1、2 に示す。

(比較例 3)

桐油を配合しない以外は、実施例 7 と同様の方法で試験を実施した。配合処方及び物性評価データを表 3、4 に示す。

(比較例 4)

桐油を配合しない以外は、実施例 8 と同様の方法で試験を実施した。配合処方及び物性評価データを表 3、4 に示す。

【0 2 0 5】

【表 1】

表 1

| | | 実施例 | | | | | | 比較例 | |
|----------|--|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 |
| 配合 処方 | 架橋シリル基含有ビニルラジカル重合法にて製造されたビニル系重合体 ホリマ-A | 100 | 100 | | | 100 | 100 | 100 | |
| | 架橋シリル基含有ビニルラジカル重合法にて製造されたビニル系重合体 ホリマ-B | | | 70 | 37.5 | | | | 70 |
| | 桐油 | 5 | | 5 | 5 | 2 | | | |
| | ホリブタジエン(B-1000) | | 5 | | | 1 | | | |
| | 亜麻仁油 | | | | | | 3 | | |
| | 架橋性シリル基含有ホリオキシアリケン重合体 ホリマ-C | | | 30 | 50 | | | | 30 |
| | 架橋性シリル基含有(メタ)アクリル酸エステル重合体 ホリマ-D | | | | 12.5 | | | | |
| | ジイソシルフラート | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | ホリブドレン可塑剤 分子量Mn=3000 | | | | | | | | |
| | 膠質炭酸カルシウム | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| | 重質炭酸カルシウム | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | 酸化チタン | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | ビスアミド系付与剤 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 紫外線吸収剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 光安定剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | ビニルトリメキシラン | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメキシラン | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 硬化触媒 U220 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

【0206】

【表 2】

表 2

| | | | 実施例 | | | | | | 比較例 | |
|-----------------|-----------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 |
| 物性 評価 データ | 23℃で皮が張るまでの時間(分) | | 50 | 60 | 45 | 50 | 55 | 60 | 45 | 50 |
| | 粘度 (Pa·s) | 2rpm | 1270 | 1630 | 1500 | 1720 | 1870 | 1430 | 2290 | 1220 |
| | | 10rpm | 410 | 560 | 530 | 500 | 660 | 520 | 700 | 370 |
| | | 粘比 (2/10rpm) | 3.10 | 2.91 | 2.83 | 3.44 | 2.83 | 2.73 | 3.27 | 3.30 |
| | ダンパー 物性 | M100 (MPa) | 0.31 | 0.29 | 0.50 | 0.55 | 0.39 | 0.38 | 0.47 | 0.54 |
| | | TB (MPa) | 0.91 | 0.90 | 1.62 | 1.73 | 0.95 | 0.92 | 1.01 | 1.57 |
| | | EB (%) | 470 | 450 | 640 | 618 | 420 | 410 | 380 | 550 |
| | モノマーによるガラス 耐候接着性 評価結果 | 初期 | CF | CF | CF | CF | CF | CF | CF | CF |
| | | 1000Hr | CF | CF | CF | CF | CF | CF | A90 | AF |
| | | 2000Hr | CF | CF | TCF | CF | CF | CF | A90 | AF |
| | | 3000Hr | CF | CF | TCF | TCF | CF | CF | AF | AF |

※接着性基準; C F (全く問題なし)、T C F (CFよりは劣るが実用上問題なし。)

; A F (基材との界面で全面剥離しており、問題ない)、

A (基材界面から、ある比率で剥離しており、実用上問題ない)

【0207】

【表 3】

表 3

| | | 実施例 | | | 比較例 | |
|------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 7 | 8 | 9 | 3 | 4 |
| 配合処方 | 架橋シリル基含有ビニル系重合体 ポリマー-B | 100 | 50 | 50 | 100 | 50 |
| | 桐油 | 5 | 5 | | | |
| | ひまし油 | | | 3 | | |
| | 架橋性シリル基含有ポリオキシアレン重合体 ポリマー-C | | 50 | 50 | | 50 |
| | ポリプロピレン可塑剤 分子量Mn=3000 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | 膠質炭酸カルシウム | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| | 重質炭酸カルシウム | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | 酸化チタン | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | ビスアミド系付与剤 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 紫外線吸収剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 光安定剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | ビニルトリメキシラン | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメキシラン | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 硬化触媒 U220 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

【0208】

【表 4】

表 4

| | | | 実施例 | | | 比較例 | |
|-----------------|--------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| | | | 7 | 8 | 9 | 3 | 4 |
| 物性 評価 データ | 23℃で皮が張るまでの時間(分) | | 130 | 100 | 90 | 70 | 50 |
| | 粘度 (Pa·s) | 2rpm | 1300 | 1090 | 1430 | 1510 | 1440 |
| | | 10rpm | 420 | 325 | 460 | 520 | 440 |
| | | 粘比 (2/10rpm) | 3.11 | 2.57 | 3.11 | 2.90 | 3.27 |
| | タ・ンハ・ル 物性 | M100 (MPa) | 0.13 | 0.30 | 0.36 | 0.26 | 0.32 |
| | | TB (MPa) | 0.82 | 1.28 | 1.28 | 0.93 | 1.00 |
| | | EB (%) | 490 | 725 | 685 | 450 | 570 |
| | ガラスに 対する 接着性 | 養生後 | TCF | TCF | TCF | TCF | TCF |
| | | 耐水試験後 | TCF | TCF | TCF | AF | AF |

※接着性基準; C F (全く問題なし)、T C F (CFよりは劣るが実用上問題なし。)

; A F (基材との界面で全面剥離しており、問題ない)、
A (基材界面から、ある比率で剥離しており、実用上問題ない)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、高耐候性を有するリーリング材、接着剤における基材接着性および光触媒コート透明基材上の耐候接着性を改善し、低モジュラスで高伸びを有するゴム状硬化物であり、屋外で長期使用下においても表面にクラックや変色が生じない高耐候性の硬化性組成物を提供する。

【解決手段】

本発明は、上述の現状に鑑み、鋭意検討した結果、以下の二成分；架橋性シリル基を少なくとも1個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）100重量部、及び、酸素硬化性化合物（II）を含有する硬化性組成物を用いることにより上記課題を改善できることを見出し、本発明に到達した。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 1 6 6 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 4 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

株式会社カネカ